

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-077072

(43)Date of publication of application : 14.03.2000

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 10-241919

(71)Applicant : NEC CORP

(22)Date of filing : 27.08.1998

(72)Inventor : WATANABE MIKIO
NUMATA TATSUJI
KANBE CHIKA
SHIRAKATA MASAHIITO

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To keep high safety and high capacity even if lithium nickelate is used as a main positive active material by including a Li.Mn composite oxide in a positive electrode in a range not exceeding the weight of a Li.Ni composite oxide, and limiting the specific surface area of the Li.Ni composite oxide to a specified value or lower.

SOLUTION: A specific surface area of a Li.Ni composite oxide is made 1.0 m²/g or less. As the Li.Ni composite oxide, LiNiO₂ and an oxide doped with other element in its part are listed. The oxide doped with other element is represented by LiNi_{1-x}M_xO₂ (0<x≤0.5), M is a doping metal element of at least one selected from Co, Mn, Al, Fe, Cu, and Sr. As the Li.Mn composite oxide, lithium manganate having spinel structure such as LiMn₂O₄ is preferable, and generally represented by Li_yMn₂O₄. Wherein 1.02 ≤y≤1.25.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.08.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 22.03.2000

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3120789

[Date of registration] 20.10.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2000-05292

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 13.04.2000

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

特許第3120789号

(P3120789)

(45)発行日 平成12年12月25日(2000. 12. 25)

(24)登録日 平成12年10月20日(2000. 10. 20)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

H 0 1 M 4/58

H 0 1 M 4/58

4/02

4/02

C

10/40

10/40

Z

請求項の数 6 (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平10-241919

(22)出願日 平成10年8月27日(1998. 8. 27)

(65)公開番号 特開2000-77072(P2000-77072A)

(43)公開日 平成12年3月14日(2000. 3. 14)

審査請求日 平成10年8月27日(1998. 8. 27)

前置審査

(73)特許権者 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(72)発明者 渡邊 美樹男

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気

株式会社内

(72)発明者 沼田 達治

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気

株式会社内

(72)発明者 神部 千夏

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気

株式会社内

(74)代理人 100100893

弁理士 渡辺 勝 (外3名)

審査官 植前 充司

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水電解液二次電池

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウム・ニッケル複合酸化物を正極活物質として用いる二次電池において、

リチウム・マンガン複合酸化物が、前記リチウム・ニッケル複合酸化物の重量を越えない範囲で正極電極中に含まれ、

かつ前記リチウム・ニッケル複合酸化物の比表面積が $1.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ (x は $0 < x \leq 0.4$ を満足する数である。) で表される化合物であることを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項2】 リチウム・ニッケル複合酸化物を正極活物質として用いる二次電池において、

リチウム・マンガン複合酸化物が、前記リチウム・ニッケル複合酸化物の重量を越えない範囲で正極電極中に含まれ、かつ $\text{Li}_y\text{Mn}_2\text{O}_4$ (y は $1.02 \leq y \leq 1.2$

2

5 を満足する数である。) で表されるスピネル型マンガン酸リチウムであり、

前記リチウム・ニッケル複合酸化物の比表面積が $1.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項3】 前記リチウム・ニッケル複合酸化物とリチウム・マンガン複合酸化物の重量比を、 $[\text{LiNi複合酸化物}] : [\text{LiMn複合酸化物}] = 100 - a : a$ と表したとき、 a が $16.25 < a \leq 50$ を満足する請求項1 または2 に記載の非水電解液二次電池。

【請求項4】 前記 a が、さらに $21.25 < a$ を満足する請求項3 記載の非水電解液二次電池。

【請求項5】 前記リチウム・ニッケル複合酸化物が、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ (x は $0 < x \leq 0.4$ を満足する数である。) で表される化合物である請求項2～4 のい

3

ずれかに記載の非水電解液二次電池。

【請求項6】 前記リチウム・ニッケル複合酸化物が、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (MはCo、Mn、Al、Fe、およびSrからなる群より選ばれる少なくとも一種以上の元素を表し、 x は $0 \leq x \leq 0.5$ を満足する数である。)で表される化合物である請求項2～4のいずれかに記載の非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水電解液二次電池に関する。更に詳細にはリチウム二次電池あるいはリチウムイオン二次電池に関わり、電池容量が大きくかつ安全性に優れた非水電解液二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】リチウム金属やリチウム化合物を負極として用いる非水電解液二次電池において、正極活物質としてコバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、スピネル型マンガン酸リチウムを用いると4Vを越える起電力が得られることから広く研究が行われている。この中でも電池特性に優れ、かつ合成も容易なコバルト酸リチウムが現在リチウムイオン二次電池の正極活物質として実用化されている。しかし、コバルトは可採埋蔵量が少なく、高価なためその代替物質として、ニッケル酸リチウムが有望視されている。

【0003】ニッケル酸リチウムはコバルト酸リチウムと同様に層状岩塩構造($\alpha\text{-NaFeO}_2$ 構造)を有し、リチウム電極に対し約4Vの電位を持ち、その容量もリチウム基準で4.2V以下の範囲で約200mAh/gとコバルト酸リチウムに対し非常に高容量であるため注目されている。しかし、層状岩塩構造では充電時のリチウムの脱離により、電気陰性度の大きな酸素相が隣接することになり、酸素層間の静電反発力が化学結合力を上回るとCdCl₂構造への不可逆的構造変化が生じる。

【0004】さらに、充電により生成するNi⁴⁺が化学的に不安定であることも、ニッケル酸リチウムの充電時の構造不安定とともに、結晶格子からの酸素脱離開始温度が低い理由となっている。Solid State Ionics, 69, No. 3/4, 265

(1994)に、充電状態のニッケル酸リチウムの酸素脱離開始温度は、コバルト酸リチウムに比べて低いことが示されている。

【0005】このためニッケル酸リチウムを単独で正極活物質とした電池系は高容量が期待できるにもかかわらず、この充電時の熱不安定性により十分な安全性が確保できないため実用化が困難である。

【0006】一方、スピネル型マンガン酸リチウムは空間群Fd3mの属し、(111)結晶軸方面の積層パターンを見るとコバルト酸リチウムやニッケル酸リチウムと異なり、リチウム単独相が存在しない。このためリチ

4

ウムを全て引き抜いてもマンガンイオンがピラーとなり酸素層が直接隣接する事がない。このため立方晶の基本骨格を維持したままリチウムイオンの引き抜きが可能である。充電時の酸素脱離開始温度も層状岩塩構造のニッケル酸リチウム、コバルト酸リチウムに比べて高温であり、この点からスピネル型マンガン酸リチウムは安全性の高い正極材料である。しかし、コバルト酸リチウムやニッケル酸リチウムに比べると充放電容量が小さいことが問題となっている。

10 【0007】特開平10-112318号公報には、スピネル型マンガン酸リチウムにニッケル酸リチウムを混合して正極として用いた例が記載されている。しかし、この方法では、正極活物質として主として機能しているのはスピネル型マンガン酸リチウムであって、ニッケル酸リチウムの長所である高充放電容量特性は生かされていない。電池サイクルは、スピネル型マンガン酸リチウムのみの容量でサイクルが行われるため、現在実用化されているコバルト酸リチウムを使った電池系と比べ容量の面で不十分である。

20 【0008】さらに、特開平7-235291号公報にも、正極活物質としてLiMn₂O₄等のリチウムマンガン複合酸化物にLiCo_{0.5}Ni_{0.5}O₂等のLi_xCo_{1-y}Ni_yO₂ ($0 < x < 1$, $0 \leq y \leq 1$)を混合して用いることが記載されている。しかし、Li_xCo_{1-y}Ni_yO₂の可能な添加量は、主活物質であるリチウムマンガン複合酸化物に対して最大50モル%であり、ニッケル酸リチウムの長所である高充放電容量特性は十分には生かされていない。

【0009】

30 【発明が解決しようとする課題】このように、ニッケル酸リチウムは、コバルト酸リチウムの代替材料として期待を集める一方、実際に電池として評価を行った場合、改良すべき問題点が存在している。しかし、放電容量、エネルギー密度等、現在の高性能二次電池に求められる性能を満足できるポテンシャルを期待できる材料系が限られるため、高容量を維持したまま、なおかつ実用化可能なレベルまで安全性を高めたニッケル酸リチウムを初めとするリチウム・ニッケル複合酸化物材料を用いた非水電解液二次電池が求められている。

40 【0010】本発明は、ニッケル酸リチウムを主たる正極活物質として用いてもなお安全性に優れ、かつ従来のコバルト酸リチウムを用いた電池よりも高容量である非水電解液二次電池を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は、リチウム・ニッケル複合酸化物を正極活物質として用いる二次電池において、リチウム・マンガン複合酸化物が、前記リチウム・ニッケル複合酸化物の重量を越えない範囲で正極電極中に含まれ、かつ前記リチウム・ニッケル複合酸化物の比表面積が1.0m²/g以下であることを特徴とす

る非水電解液二次電池に関する。

【0012】リチウム・ニッケル複合酸化物を単独で用いた場合には、充電に伴い結晶層間からリチウムが引き抜かれるに連れ酸化力が急激に増大し、酸素放出反応がコバルト酸リチウムに比べ低い温度から生じる。これに対し、本発明では、結晶構造上、充電時に結晶相転移の不安定性の低いリチウム・マンガン複合酸化物、特にスピネル型マンガン酸リチウムを混合することで、電池内に存在するニッケル酸リチウム等のリチウム・ニッケル複合酸化物が希釈されることになり、酸素放出反応が急激に進行せず、酸化力が急激に増大することがない。そのため電池としての安全性が高められる。

【0013】その際、リチウム・ニッケル複合酸化物として、比表面積が、 $1.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以下のものを用いると、さらに安全性が向上する。

【0014】リチウム・ニッケル複合酸化物、例えばニッケル酸リチウムは、コバルト酸リチウムに比べ約1.5倍の放電容量を有するため、放電容量が若干劣るリチウム・マンガン複合酸化物を加えてもコバルト酸リチウムに比べ2～15%の容量向上の効果がある。

【0015】このように正極電極中にリチウム・ニッケル複合酸化物に加えてリチウム・マンガン複合酸化物を含有させることにより、Co系電池と比較して高い電池容量を保持したまま、電池の安全性を向上させることができる。

【0016】

【発明の実施の形態】本発明で用いられるリチウム・ニッケル複合酸化物は、リチウム、ニッケルおよび酸素からなる酸化物であり、 LiNiO_2 、 LiNi_2O_4 、 $\text{Li}_2\text{Ni}_2\text{O}_4$ 、およびこれらの酸化物に安定化や高容量化、安全性向上のために一部他元素をドーブしたもの等を挙げることができる。一部他元素をドーブしたものとしては、例えば $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($0 < x \leq 0.5$ である。)で表され、Mはドーブ金属元素であって、Co、Mn、Al、Fe、Cu、およびSrからなる群より選ばれる1種類以上の金属元素を表す。Mは2種以上のドーブ金属元素であってもよく、ドーブ金属元素の組成比の和がxになればよい。

【0017】この中でも、ニッケル酸リチウム (LiNiO_2) およびこれに金属元素をドーブしたものが好ましく、これをまとめると $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (x は $0 \leq x \leq 0.5$ を満足する数である。)となり、Mとしては、Co、Mn、Al、Fe、およびSrからなる群より選ばれる少なくとも一種以上の元素であることが好ましい。特に、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ (x は $0 < x \leq 0.4$ を満足する数である。)が好ましい。

【0018】尚本発明では、上記リチウム・ニッケル複合酸化物のLi/Ni比 ($\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ の場合はLi/[Ni+M]比)が、表記された量論比から多少

ずれていてもよく、本発明のリチウム・ニッケル複合酸化物はそのような場合をも含むものである。

【0019】リチウム・ニッケル複合酸化物の比表面積は、 $1.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましく、さらに安全性を向上させるには $0.3\text{ m}^2/\text{g}$ 以下が好ましい。尚、比表面積が小さすぎても大電流放電特性が不十分となるため、通常は $0.1\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である。ここで比表面積とは、粉体単位重量あたりの表面積 (m^2/g)を表し、本発明ではガス吸着法によって測定したものである。

【0020】また、リチウム・ニッケル複合酸化物の粒径は、正極を作製するのに適したスラリーの作製の容易さ、電池反応の均一性、電解液に劣化防止等を考慮すると、上記の表面積を有する範囲で、重量平均粒径として $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましい。

【0021】また、吸着水もしくは構造水を持たないもの、または加熱脱水処理を行ったものが好ましい。

【0022】このようなリチウム・ニッケル複合酸化物は、次のようにして製造することができる。まず、リチウム原料としては、例えば炭酸リチウム、酸化リチウム、硝酸リチウム、水酸化リチウム等のリチウム化合物を用いることができる。また、ニッケル (Ni) 原料として水酸化ニッケル、酸化ニッケル、硝酸ニッケル等を用いることができる。

【0023】リチウム原料およびニッケル原料とも、必要に応じて粉砕し、適当な粒径にそろえて用いることが好ましい。特に、所定の比表面積を得るためには、ニッケル原料の粒径を分級して用いることが好ましい。

【0024】その後、Li/Ni比が目的とするリチウム・ニッケル複合酸化物の組成比に合うようにとり、十分混合した後、リチウム・マンガン複合酸化物の製造と同様にして焼成する。焼成温度は $500 \sim 900^\circ\text{C}$ 程度である。焼成して得られたリチウム・ニッケル複合酸化物を、好ましくはさらに分級することにより所望の比表面積のリチウム・ニッケル複合酸化物を得ることができる。

【0025】一方、本発明に用いられるリチウム・マンガン複合酸化物はリチウム、マンガンおよび酸素からなる酸化物であり、 LiMn_2O_4 等のスピネル構造のマンガン酸リチウム、 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 LiMnO_2 、および Li_2MnO_3 等を挙げることができる。この中でも、 LiMn_2O_4 等のスピネル構造のマンガン酸リチウムが好ましく、スピネル構造をとる限り [Li]/[Mn]比が0.5からずれていてもよく、 $\text{Li}_y\text{Mn}_2\text{O}_4$ と表記したときに、yは $1.0 \sim 1.3$ 、好ましくは $1.02 \sim 1.25$ である。

【0026】また、同様に、マンガン酸リチウムがスピネル構造をとる限り [Li+Mn]/[O]比は、0.75からずれていてもよい。

【0027】また、リチウム・マンガン複合酸化物の粒

10

20

30

40

50

7

径は、正極を作製するのに適したスラリーの作製の容易さ、電池反応の均一性、電解液に劣化防止等を考慮すると、重量平均粒径で、 $30\mu\text{m}$ 以下が好ましく、また通常 $5\mu\text{m}$ 以上である。

【0028】また、吸着水もしくは構造水を持たないもの、または加熱脱水処理を行ったものが好ましい。

【0029】このようリチウム・マンガン複合酸化物は、次のようにして製造することができる。

【0030】マンガン(Mn)原料およびリチウム(Li)原料として、まずLi原料としては、例えば炭酸リチウム、酸化リチウム、硝酸リチウム、水酸化リチウム等のリチウム化合物を用いることができ、Mn原料として例えば電解二酸化マンガン(EMD)、 Mn_2O_3 、 Mn_3O_4 、化学二酸化マンガン(CMD)等の種々のMn酸化物、炭酸マンガンや蓚酸マンガン等のマンガン塩などのマンガン化合物を用いることができる。しかし、LiとMnの組成比の確保の容易さ、かさ密度の違いによる単位体積あたりのエネルギー密度、目的粒径確保の容易さ、工業的に大量合成する際のプロセス・取り扱いの簡便さ、有害物質の発生の有無、コスト等を考慮すると電解二酸化マンガンと炭酸リチウムの組み合わせが好ましい。

【0031】出発原料を混合する前段階として、リチウム原料およびマンガン原料を必要に応じて粉碎し、適当な粒径にそろえることが好ましい。Mn原料の粒径は、通常 $3\sim 70\mu\text{m}$ 、好ましくは $5\sim 30\mu\text{m}$ である。また、Li源の粒径は、通常 $10\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $5\mu\text{m}$ 以下、最も好ましくは $3\mu\text{m}$ 以下である。

【0032】リチウム・マンガン複合酸化物の生成反応は、固相表面で反応が進行するため、Li源とMn源の混合が不十分であったり、粒径が粗すぎたりすると、所望の組成および構造のリチウム・マンガン複合酸化物が得られない場合がある。例えば、スピネル構造のマンガン酸リチウムを製造する際に、Li源とMn源の混合が不十分であったり、粒径が粗すぎたりすると、 Mn_2O_3 、 Mn_3O_4 、 Li_2MnO_3 、 $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$ 、 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ のような相が生成することがあり、スピネル構造のマンガン酸リチウムより、電池電圧の低下したり、エネルギー密度が低下したりすることがある。従って所望の組成および構造のリチウム・マンガン複合酸化物を得るためには、反応の均一性を高めるためにリチウム原料およびマンガン原料の接触面積を増大させるために、上記のような粒径を用いることが好ましい。そこで粒径制御や、混合粉の造粒を行っても良い。また、原料の粒径の制御を行うと、目的粒径のリチウム・マンガン複合酸化物を容易に得ることができる。

【0033】次に、それぞれの原料をLi/Mnのモル比が目的とするリチウム・マンガン複合酸化物の組成比に合うようにとり、十分に混合し、酸素雰囲気で焼成する。酸素は純酸素を用いても良く、また窒素、アルゴン

8

等の不活性ガスとの混合ガスであっても良い。このときの酸素分圧は、 $50\sim 760\text{torr}$ 程度である。

【0034】焼成温度は、通常 $400\sim 1000^\circ\text{C}$ であるが、所望の相が得られるように適宜選択する。例えば、スピネル構造のマンガン酸リチウムを製造するのに、焼成温度が高すぎると、 Mn_2O_3 や Li_2MnO_3 等の目的としない相が生成混入し、電池電圧およびエネルギー密度が十分でない場合があり、また、焼成温度が低すぎると酸素が相対的に過剰になったり、粉体密度が小さい場合があり、やはり高容量の実現には好ましくない場合もある。従ってスピネル構造のマンガン酸リチウムを製造するには、焼成温度として好ましくは $600\sim 900^\circ\text{C}$ 、最も好ましくは $700\sim 850^\circ\text{C}$ である。

【0035】焼成時間は、適宜調整することができるが、通常 $6\sim 100$ 時間、好ましくは $12\sim 48$ 時間である。冷却速度は、適宜調整できるが、最終焼成処理の際は急冷しない方が好ましく、例えば $100^\circ\text{C}/\text{h}$ 以下程度の冷却速度とすることが好ましい。

【0036】このようにして得られたリチウム・マンガン複合酸化物の粉体を、必要に応じてさらに分級し、粒径をそろえて、リチウム・ニッケル複合酸化物と混合して正極活物質として用いる。

【0037】本発明の非水電解液二次電池に用いられる正極電極は、リチウム・ニッケル複合酸化物にリチウム・マンガン複合酸化物を混合したものを正極活物質として用いる。

【0038】正極の製造方法としては、特に制限はないが例えば、例えばリチウム・マンガン複合酸化物の粉体とリチウム・ニッケル複合酸化物の粉体を、例えば導電性付与剤およびバインダーと共に、バインダーを溶解しうる適当な分散媒で混合(スラリー法)した上で、アルミ箔、銅箔等の集電体上に塗布した後、溶剤を乾燥した後、プレス等により圧縮して成膜する。

【0039】尚、導電性付与剤としては特に制限は無く、カーボンブラック、アセチレンブラック、天然黒鉛、人工黒鉛、炭素繊維等の通常用いられるものを用いることができる。また、バインダーとしても、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)等の通常用いられるものを用いることができる。

【0040】一方、対する負極活物質としては、リチウム、リチウム合金またはリチウムを吸蔵・放出しうるグラファイトまたは非晶質炭素等の炭素材料を用いる。

【0041】セパレータは特に限定されないが、織布、硝子繊維、多孔性合成樹脂皮膜等を用いることができる。例えばポリプロピレン、ポリエチレン系の多孔膜が薄膜でかつ大面積化、膜強度や膜抵抗の面で適当である。

【0042】非水電解液の溶媒としては、通常よく用いられるもので良く、例えばカーボネート類、塩素化炭化

10

20

30

40

50

水素、エーテル類、ケトン類、ニトリル類等を用いることができる。好ましくは、高誘電率溶媒としてエチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、 γ -ブチロラクトン（GBL）等から少なくとも1種類、低粘度溶媒としてジエチルカーボネート（DEC）、ジメチルカーボネート（DMC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、エステル類等から少なくとも1種類選択し、その混合液を用いる。EC+DEC、PC+DMCまたはPC+EMCが好ましい。

【0043】支持塩としてはLiClO₄、LiI、LiPF₆、LiAlCl₄、LiBF₄、CF₃SO₃Li等から少なくとも1種類を用いる。本発明では、酸性を生成しやすい支持塩を用いても、電解液中の酸を抑制できるので、特にLiPF₆またはLiBF₄を用いたときに最も効果を発揮し得るので好ましい。支持塩の濃度は、例えば0.8~1.5Mである。

【0044】電池の構成としては、角形、ペーパー型、積層型、円筒型、コイン型など種々の形状を採用することができる。また、構成部品には集電体、絶縁板等があるが、これらは特に限定されるものではなく、上記の形状に応じて選定すればよい。

【0045】

【実施例】以下、本発明を実施例によりさらに説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。尚、比表面積は、Quanta Chrome社製QuantaSorbを用いて測定した。

【0046】〔評価試験例1〕ニッケル酸リチウムはニッケル源として硝酸ニッケル、リチウム源としては水酸化リチウムとし、添加元素としてCo化合物（炭酸コバルト）を混合し、酸素フロー雰囲気下、750℃で焼成した。焼成後の組成がLiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂となるようにした。比表面積は、0.27m²/gであった。

【0047】スピネル型マンガン酸リチウムの合成には、出発原料として炭酸リチウム（Li₂CO₃）および電解二酸化マンガン（EMD）を用い、モル比で[Li]/[Mn]=1.05/2となるように混合した。この混合粉を酸素フローの雰囲気下、800℃で焼成した。

【0048】このようにして合成したニッケル酸リチウムとマンガン酸リチウムを正極活物質として用いて、つぎのように18650円筒セルを試作した。

【0049】まずニッケル酸リチウム、マンガン酸リチウム、および導電性付与剤としてカーボンブラックを乾式混合し、バインダーであるPVDFを溶解させたN-メチル-2-ピロリドン（NMP）中に均一に分散させスラリーを作製した。そのスラリーを厚さ25μmのアルミ金属箔上に塗布後、NMPを蒸発させることにより正極シートとした。

【0050】正極中の固形分比率は重量比でニッケル酸リチウム：マンガン酸リチウム：導電性付与剤：PVD

F=80- α ： α ：10：10と表したときに、 α =1、10、30、40、50として評価を行った。このときのa(= $\alpha \cdot 100/80$)は、それぞれ、a=1.25、12.5、37.5、50、62.5である。

【0051】一方、負極シートはカーボン：PVDF=90：10（重量%）の比率となるように混合しNMPに分散させ、厚さ20μmの銅箔上に塗布して作製した。電解液は1MのLiPF₆を支持塩とし、プロピレンカーボネート（PC）とジエチルカーボネート（DEC）混合溶媒（50：50（体積%））を用いた。セパレーターは厚さ25μmのポリエチレン多孔膜を使用した。

【0052】比較例として、正極活物質としてコバルト酸リチウム（LiCoO₂）を用い、正極中にスピネル型マンガン酸リチウムを含まず、固形分比率をLiCoO₂：導電性付与剤：PVDF=80：10：10（重量%）とした以外は同様にして18650円筒セルを試作した。

【0053】このように作製した円筒セルを用いて、25℃における充放電サイクル試験を行った。充電は500mAで4.2Vまで、放電は1000mAで3.0Vまで行った。図1に作製した円筒セルの25℃における放電容量のサイクル特性比較を示す。コバルト酸リチウムを用いた比較例1の円筒セルと比べ、1.25 \leq a \leq 50の範囲で放電容量が大きいことがわかる。

【0054】〔評価試験例2〕評価試験例1と同様にして18650円筒セルを試作し、安全性評価を行った。この際、正極中の固形分比率は、重量比でニッケル酸リチウム：マンガン酸リチウム：導電性付与剤：PVDF=80- α ： α ：10：10と表したときの α が表1に示す値となるように混合した。

【0055】比較例として、正極中にスピネル型マンガン酸リチウムを含まず（ α =a=0）として同様に18650円筒セルを試作した。

【0056】これらの円筒セルを用いて、安全性試験を行った結果を表1に示す。安全性評価項目は過充電試験および短絡試験とした。過充電試験は12V、3Cの条件で行い、短絡試験は4.2V満充電状態、室温で強制短絡を行った。その他の試験条件の詳細はUL-1642に準じた。

【0057】過充電試験では α が20以下で僅かな蒸気が見られ、13以下で発火した。一方、短絡試験では α が17以下で僅かな蒸気が見られ、9以下で発火した。ニッケル酸リチウムの割合が多くなるほど安全性確保は困難となる。従って、スピネル型マンガン酸リチウムを混合することによる安全性改善の効果をj得るためには α が13より大きいこと、即ち、（ニッケル酸リチウム）：（マンガン酸リチウム）=100-a：a（重量%）と表記すると、16.25<aが好ましい。過充電

試験での結果まで併せると $21.25 < a$ であることが
より望ましい。

【0058】

【表1】

表1

α	a	過充電試験	短絡試験
0	0	発火	発火
1.5	1.88	発火	発火
3	3.75	発火	発火
5	6.25	発火	発火
7	8.75	発火	発火
9	11.25	発火	発火
13	16.25	発火	僅かな蒸気～発煙
17	21.25	僅かな蒸気～発煙	僅かな蒸気
20	25	僅かな蒸気	発煙・発火なし
23	28.75	発煙・発火なし	発煙・発火なし
27	33.75	発煙・発火なし	発煙・発火なし
30	37.5	発煙・発火なし	発煙・発火なし
33	41.25	発煙・発火なし	発煙・発火なし
37	46.25	発煙・発火なし	発煙・発火なし
40	50	発煙・発火なし	発煙・発火なし

【0059】

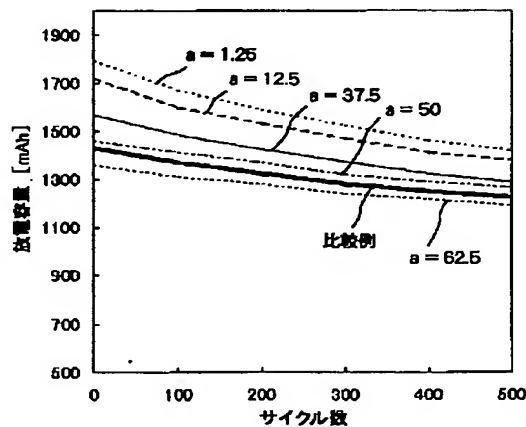
【発明の効果】本発明によれば、ニッケル酸リチウムを
主たる正極活物質として用いてもなお安全性に優れ、か
つ従来のコバルト酸リチウムを用いた電池よりも高容量

である非水電解液二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】評価試験例1における円筒セルのサイクル特性
を示す図である。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 白方 雅人

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気
株式会社内

(56)参考文献

特開 平11-54120 (JP, A)
特開 平10-92430 (JP, A)
特開 平8-50895 (JP, A)
特開 平8-171935 (JP, A)
特開 平10-112318 (JP, A)
特開 平6-349493 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

H01M 4/58

H01M 4/02

H01M 10/40